



Espacenet

## Bibliographic data: EP 1302988 (A2)

Photovoltaic modules with a thermoplastic adhesive layer and method for fabricating the same

**Publication date:** 2003-04-16

**Inventor(s):** STOLLWERCK GUNTHER DR [DE]; HAESSLER CHRISTIAN DR [DE]; FOLTIN ECKARD [DE]; OPELKA GERHARD [DE]; POST BERND [DE]; HAETTIG JUERGEN [DE] +

**Applicant(s):** BAYER AG [DE] +

**Classification:**  
 - international: C08G18/65; H01L31/04; H01L31/048; (IPC1-7): H01L31/048  
 - european: B32B17/10C; B32B17/10G30; H01L31/048; Y02E10/50

**Application number:** EP20020021860 20020930

**Priority number(s):** DE20011050515 20011012

**Also published as:**

- EP 1302988 (A3)
- US 2007131274 (A1)
- US 2003075210 (A1)
- MX PA02010070 (A)
- KR 20030030967 (A)
- more

**Cited documents:** US5667595 (A) EP0395228 (A1) GB1392560 (A) US5972732 (A) [View all](#)

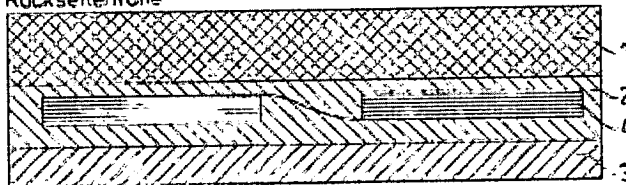
### Abstract of EP 1302988 (A2)

Thermoplastic aliphatic polyurethane with a hardness of 75 Shore A to 70 Shore D, a softening point of 90-150 degrees C and a tensile modulus of 2 MPa is used as the embedding material for solar cells in the middle layer of a photovoltaic module. <??>A photovoltaic module comprises: <??>(A) an outer layer facing the energy source, consisting of glass or impact-resistant, UV-resistant, weathering-resistant, transparent plastic with low water vapor permeability;

<??>(B) a synthetic adhesive interlayer with one or more embedded, electrically interconnected solar cells; and <??>(C) a backing layer of glass or weather-resistant plastic with low water vapor permeability. <??>The adhesive in (B) consists of an aliphatic thermoplastic polyurethane with a hardness of 75 Shore A to 70 Shore D, a softening point of 90-150 degrees C and an E' modulus of 2 MPa (by the DMS method), which is the reaction product of: <??>(a) an aliphatic di-isocyanate; <??>(b) Zerewitinoff-reactive polyol(s) with 1.8-3.0 reactive hydrogen atoms on average and a number-average molecular weight (Mn) of 600-10000; and <??>(c) chain-extender polyol(s) with 1.8-3.0 reactive H atoms and an Mn of 60-500, using a mol ratio of (NCO groups):(reactive H atoms) = 0.85-1.2, preferably 0.9-1.1. <??>An independent claim is also included for a method for the production of a photovoltaic module as described in a vacuum hot press laminator.

**Fig. 1**

Erfindungsgemäßes Solarmodul mit Abdeckplatte und Rückseitenfolie





## Notice

---

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

## Description EP1302988

[0001] The invention relates to photovoltaic modules with a special thermoplastic adhesive layer and their production.

[0002] In photovoltaic modules, solar panels or photovoltaic devices meant for the direct production of electricity from light, especially sunlight. Key factors for cost-efficient production of solar power are the efficiency of solar cells used and the manufacturing cost and durability of solar modules.

[0003] A solar panel generally consists of a composite made of glass, interconnected solar cells, an encapsulant and a back design. The individual layers of the solar module must fulfill the following functions:

[0004] The front glass (top layer) is used to protect against mechanical and climatic influences. It must have high transparency to absorption losses in the optical spectral range from 350 nm to hold up to 1150 nm, and thus the efficiency losses usually used for electricity generation silicon solar cells as small as possible. Normally, tempered, low iron white glass (3 or 4 mm thick) used, the transmittance in the spectral range from 90 to above 92% is.

[0005] The embedding material (usually EVA (ethyl-vinyl acetate) films are used) is used to bond the composite module. EVA melts during the lamination process at about 150 ° C flows, thus also in the interstices of the soldered or conductive adhesives associated with solar cells and is thereby thermally crosslinked. The formation of air bubbles, which lead to reflection losses, is avoided by a lamination under vacuum and mechanical pressure.

[0006] The back of the module protects the solar cells and the embedding material from moisture and oxygen. She also serves as a mechanical protection from scratches etc during the assembly of solar modules and as electrical insulation. The rear design can also be made of either glass, but often from a composite film. Essentially, the variations in the composite film PVF (polyvinyl fluoride)-PET (polyethylene terephthalate)-PVF or PVF-PVF aluminum used.

[0007] The so-called encapsulation materials used in Solarmodulbau (for the module front and back) must be particularly good barrier properties against water vapor and oxygen. By water vapor or oxygen, the cells are not attacked, but there is a corrosion of the metal contacts and a chemical degradation of the EVA-embedding. A damaged solar cells contact leads to a complete failure of the module, since normally all solar cells are connected electrically in series in a module. A degradation of the EVA is shown by a yellowing of the module, connected to a corresponding reduction in power by absorbing light and a visual impairment. Today, about 80% of all modules with one of the composite films encapsulated in the back, at about 15% of the solar glass is used for front and rear. In the latter case, instead of EVA encapsulant used as highly transparent part, but only slowly (several hours) curable casting resins are used.

Reach [0008] In order despite the relatively high investment costs competitive electricity production costs of solar electricity, solar panels must achieve long operating times. Today's solar panels are therefore designed for a lifespan of 20 to 30 years. In addition to high resistance to weathering heavy demands are made on the temperature resistance of the modules, which can vary in temperature between +80 ° C operating cycle with full sun and temperatures below freezing (at night). Accordingly, solar panels are subjected to extensive stability tests (standard tests according to IEC 6 12 15), to which weathering tests (UV irradiation, damp heat, temperature change), but also hail tests, and include tests for the electrical insulation property.

[0009] In the module construction eliminates 30% of the total cost of a relatively high proportion of production costs for photovoltaic modules. This large proportion of module production is characterized by high material costs (hail-proof 3-4 mm thick front glass, laminated foil on the back) and a long processing times, ie, low productivity due. Still, the above-described individual layers of the composite module can be assembled and aligned by hand. In addition, the melting and the relatively slow crosslinking of EVA hot-melt adhesive and the lamination of the composite module takes approximately 150 ° C under vacuum to cycle times of about 20 to 30 minutes per module.

[0010] Due to the relatively thick front glass (3-4 mm) have also conventional solar panels on a high weight, which in turn makes it stable and expensive supporting structures necessary. The heat dissipation in today's solar panels is solved satisfactorily. At full sunlight to heat the modules up to 80 ° C, resulting in a temperature-induced degradation of solar cell efficiency and ultimately leads to an increase in the cost of solar electricity.

solar electricity.

[0011] Various approaches to reducing the Modulherstellkosten by lower-cost manufacturing processes could not assert themselves until now. In the patent application WO 94/22 172, using a roll laminator instead of the previously used Vakuumpplattenlaminators (vacuum hot press) is described, wherein the plastic material used in films are only suitable for the encapsulation of solar modules. The films mentioned are neither enough nor sufficiently high impact weather resistant, the adhesive is still soft enough to protect the fragile solar cells effectively mechanically.

[0012] In the patent application JP-A 09-312410 and JP-A 09-312408 describes the use of thermoplastic polyurethanes (TPU) elastomers or as an adhesive layer for the solar panels. The solar modules are designed for use in solar cars. The solar cells must be protected from vibration. This is achieved by extremely soft TPUs, which are much softer than EVA. The bonding is done using a vacuum laminator, which as already described, long processing times required. From a module size of 2 m  $\times$  2 m a vacuum laminator is also no longer usable because of the way of air bubbles is too large to escape on the edge, so that they can in the usual processing time is no longer escape and "frozen" in the glue. This leads to reflection losses. In JP-A 09-312410 described thermoplastic polyurethanes soften when heated while in the vacuum, but they are not sufficiently liquid to be filled in the gaps between the cells. This produces solar panels useless.

[0013] In the applications WO 99/52153 and WO 99/52154 is claimed the use of composite films and composites made from a polycarbonate layer and a fluorine polymer layer for encapsulation of solar modules. For the bonding of the slow processing of EVA hot-melt adhesive is used.

[0014] In the patent application DE-A 3,013,037 describes a symmetrical design of a solar module with a PC disk on the front and rear, and characterizes the embedding layer (adhesive layer) for the solar cell by a maximum modulus of 1000 MPa is what is too hard and tore the fragile solar panels for heat expansion.

[0015] EVA is as hot melt adhesive has melted at about 150 ° C, while EVA is liquid water. Now is a module design very difficult, so in this state during the EVA lamination pushed aside and the effective bond line thickness is reduced accordingly. The linking process starts at about 150 ° C and requires 15 to 30 minutes. Because of this long process time to process EVA is only intermittently in a vacuum laminator. The processing window (time-dependent and pressure-temperature curve) is very closely for EVA. In addition, EVA shows yellowing under UV irradiation, for example, is borne by the doping with cerium as a UV absorber in the glass above statement [FJ Pern, SH Glick, Sol. Energy Materials & Solar Cells 61 (2000), pp. 153-188].

[0016] Plastics have a much higher thermal expansion coefficient between 50 and 150.10  $\times 10^{-6}$  K $^{-1}$  than silicon (second 10  $\times 10^{-6}$  K $^{-1}$ ) or glass (4  $\times 10^{-6}$  K $^{-1}$ ). Solar cells are then encapsulated with plastics, not glass, then the silicon solar cell is mechanically decoupled from the plastic by a suitable, soft adhesive layer. The adhesive must not be too soft to give the whole solar module laminated nor sufficient mechanical rigidity. EVA solves this problem with the different expansion coefficients of silicon and plastic and the torsional rigidity adequately.

[0017] The object of the invention was, photovoltaic modules, which are characterized by a rapid and inexpensive method for their preparation and a low weight to provide.

[0018] This object is achieved with the novel photovoltaic modules.

[0019] The invention relates to photovoltaic modules with the following structure

A) at least one front side, facing the energy source, the outer covering layer of glass or impact-resistant, UV stable, weather-resistant, transparent plastic with a low water vapor permeability,  
B) at least one located between A) and C) plastic adhesive layer in which at least one or more solar cells are electrically connected to each other embedded  
C back) at least one source of energy away from, the outer layer of glass or a weather-resistant plastic with a low water vapor permeability,  
which are characterized in that the plastic adhesive layer in B) of an aliphatic thermoplastic polyurethane having a hardness of 75 Shore A to 70 Shore D, preferably 92 Shore A to 70 Shore D, and with a softening Terwesten of 90 ° to 150 ° C at a E'-modulus of 2 MPa (measured by the DMS method) is given, which is a reaction product of an aliphatic diisocyanate (A), at least one Zerewitinoff-active polyol having an average of at least 1.8 to at most 3.0 Zerewitinoff-active hydrogen atoms and having a number average molecular weight of 600 to 10 000 g / mol (B) and at least one Zerewitinoff-active polyol having an average of at least 1.8 to 3.0 Zerewitinoff most-active hydrogen atoms and having a number average molecular weight of 60-500 g / mol as a chain extender (C), the molar ratio of the NCO groups of the aliphatic diisocyanate to the hydroxyl groups of the chain extender (C) and the polyol (B) 0.85 to 1.2, preferably 0.9 to 1, is 1.

DMS method (dynamic-mechanical analysis in tensile mode)

[0020] For injection-molded sheets were punched rectangles (30 mm x 10 mm x 1 mm). These test plates were under constant preload - if necessary depending on the storage modulus - periodically excited with very small deformations and measured the force exerted on the clamping force as a function of temperature and excitation frequency.

[0021] The preload is additionally applied to the time of negative deformation amplitude of the sample is sufficient to keep looking forward.

[0022] The softening temperature was determined as Terwesten characteristic temperature for the heat level at E = 2 MPa.

[0023] The strain gauge measurements were performed with a Seiko DMS 210 model from Seiko with 1 Hz in the temperature range -150 ° C to 200 ° C at a heating rate of 2 ° C / min.

[0024] The cover layer A) preferably consists of a plate or from one or more slides.

[0025] The layer C) consists preferably of a disk or from one or more slides.

[0026] The covering layer A) is preferably present in a strip of film or plate, the strips are arranged on the so-called solar cell strings.

[0027] The plastic embedded in the adhesive layer B) solar cells are preferably arranged in strings.

[0028] Preferably, the solar cell strings are soldered together in series or connected with conductive adhesives to produce as high an electrical voltage to the solar cells.

[0029] The use of conductive adhesives, these are preferably as so-called adhesive beads (Munich bonding, basic technology applications, manual training seminar Axel Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1997) (20) directly on the inside of the plastic adhesive layer (102, 111) as positioned to meet during the lamination directly to the corresponding contacts of solar cells (24) and an overlapping region (21) show that the serial connection of the solar cells (see Figure 8). This may account for the soldering before lamination, and the electrical connection and encapsulation are performed in one step.

[0030] Preferably, located between the cover layer (A) and the solar cells in the plastic adhesive layer (B) as a glass film with a thickness of less than 500  $\mu\text{m}$ .

[0031] The inventive solar module preferably comprises a front transparent cover (1, 5), a solar cell (4) enveloping layer of adhesive (2) and a back side (3, 6), which can be opaque or transparent (see Fig 1 and Fig 2). The cover should have the following characteristics: high transparency from 350 nm to 1150 nm, high impact strength, UV and weather resistance, low water vapor permeability.

[0032] The cover (1, 5) may consist of the following materials: glass, polycarbonate, polyester, polyvinyl chloride, fluorine-containing polymers, thermoplastic polyurethanes, or any combination of these materials. The cover (1, 5) can be configured as a sheet, film or composite film. The back side (3, 6) should be weather resistant, low water vapor permeability and high electrical resistance. In addition to the above materials for the front, the back also made of polyamide, ABS or other weather-resistant plastic, or insist on the inside with a electrically insulating layer provided metal plate or foil. The back side (3, 6) can be configured as a sheet, film or composite film.

[0033] The adhesive layer (2) should have the following characteristics: high transparency from 350 nm to 1150 nm, good adhesion to silicon, the aluminum back-contact solar cell, the tin-plated front side contacts, the antireflection layer of solar cell and the material of the cover or the back. The adhesive layer may consist of one or more adhesive films can be laminated on the cover and / or the back.

[0034] The adhesive films (2) should be soft to the tensions that arise from the different thermal expansion coefficients of silicon and plastic, to compensate. The adhesive films (2) should have a modulus of less than 200 MPa and more than 1 MPa, preferably less than 140 MPa and more than 10 MPa and a melting point below the melting temperature of the solder joints of solar cells, typically 180 °C to 220 °C or the heat resistance of the electrically conductive adhesives, should typically above 200 °C. The adhesive film also has a high electrical resistance, low water absorption, high resistance to UV radiation and exhibit thermal oxidation, be chemically inert and easily and without networking to be processed.

[0035] In a preferred embodiment of the invention, the cover and the back of plastic films or sheets. The total thickness of the cover and back is at least 2 mm, preferably at least 3 mm. Thus, the cells are adequately protected against mechanical influences. The bond consists of at least one adhesive sheet comprising a thermoplastic polyurethane having a total thickness of 300-1000  $\mu\text{m}$ .

[0036] Another preferred embodiment of the invention is a solar module, made at the cover and back side of foil with a thickness of less than 1 mm from the materials mentioned above, wherein the composite is fixed on a suitable metal or plastic carrier that the all the necessary rigidity gives. Particular preference is given to the plastic substrate is a glass fiber reinforced plastic.

[0037] Another preferred embodiment of the invention is a solar module, which is the cover of a film with a thickness of less than 1 mm from the above-mentioned materials, and the back of a hollow chamber sheet of plastic to improve rigidity while significantly reducing weight.

[0038] In another preferred embodiment of the invention, the cover (103) and / or the back (113) of strip-shaped films and plates, which have exactly the size of a solar cell strings. These are at a distance of a few millimeters to centimeters on the adhesive film 102 and 111 fixed, so that between the strings, an area with adhesive film without a cover or back there, can serve as a foil hinge (131) (see Figure 7). Such a solar module is either foldable and / or rolled up, so it is easier to transport for example. Particularly preferably, this solar panel is constructed of lightweight plastic so that it is the camping area, outdoor area or in other applications such as mobile phone, laptop etc. use.

[0039] Another object of the invention is a method for producing the inventive photovoltaic modules, which are characterized in that the photovoltaic modules are manufactured in a Vakuumplattenlaminator (vacuum hot press) or in a roll.

[0040] The laminating temperature is preferably at least 20 °C and less than 40 °C above the softening temperature of the thermoplastic polyurethane Terwesten.

[0041] Preferably, a compound is composed of a cover plate or cover and a plastic adhesive sheet, a solar cell string and a composite sent comprising a back sheet or plate and a plastic adhesive film on a roll laminator, while the solar panel is pressed and glued together.

[0042] A roll laminator is composed of at least two rotating rollers, which rotate at a defined speed and clench with a defined print a composite of different materials at a specified temperature.

[0043] In a preferred embodiment of the method are made in the first step of a plate or foil laminates (101) and the adhesive film (102) in a roll (12) (see Figure 3). This laminator can be directly after the extruder to extrude the films are. Then in the second step in a roll (12) following composites / coatings introduced on each other: composite of coverage (101) with adhesive film (102), Solar string (4), composite out back (112) with adhesive film (111) (see Fig 4). The adhesive films are each on the inside of the back cover or laminated or coextruded. With a thickness exceeding 1 mm at the cover or the back, this low because of the heat pipe is not more of a roller can be heated in a roll. In such a case, a radiant heater or a different type of preheating is necessary to preheat the plate at an appropriate temperature. The laminator temperature should be high enough to fill all spaces between the adhesive between the solar cell / solar cell strings and are welded together, without damaging the cells are broken.

[0044] In this manner it is possible to produce arbitrarily large solar panels, without air bubbles appear in the finished module and thus the quality of the module is affected negatively.

[0045] The feed speed with which the films are processed in a roll is preferably 0.1 m / min to 3 m / min, more preferably 0.2 m / min to 1 m / min.

[0046] In another preferred embodiment of the method is made, the solar module as continuous solar module, ie, that will cover (10), back (11) and solar cell strings (14) in a continuous process through the laminator (12) bonded to each other (see Fig 5). Here, the soldered or glued solar cell strings are positioned perpendicular to Laminierichtung on the backside foil. Before then the strings come to the roll, they are right and the left with the previous or following string in a manner familiar to those skilled in the solder (15) or connected with conductive adhesives. Thus, an arbitrarily long module can be produced. Once the module is laminated, it can be divided into different lengths, the width always corresponds to the string length (17) and the length a multiple of the string width (18). The modules can be cut with a cutting device along the lines (16) (see Figure 6).

[0047] Suitable aliphatic diisocyanates (A), aliphatic and cycloaliphatic diisocyanates or mixtures of these diisocyanates are used (see Houben-Weyl "Methods of Organic Chemistry", Volume E20 "Macromolecular Substances", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, p. 1587-1593, or Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, pages 75 to 136).

[0048] The following may be mentioned include: aliphatic diisocyanates such as ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecane diisocyanate, cycloaliphatic diisocyanates such as isophorone diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, 1-methyl-2, 4 and cyclohexane-1-methyl-2, 6-cyclohexane diisocyanate and corresponding isomer mixtures, 4,4'-diisocyanate, 2,4'-diisocyanate and 2,2'-diisocyanate and the corresponding isomer. Preferred to use 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, isophorone diisocyanate and isomer mixtures thereof, and. The diisocyanates may be used individually or as mixtures with one another are used. They can also be combined with up to 15 mol% (calculated on the total diisocyanate) used a polyisocyanate, nor may it be so much polyisocyanate added that an even melt processable product.

[0049] Zerewitinoff active polyols (B), which are used according to the invention are those having an average of at least 1.8 to 3.0 Zerewitinoff most-active hydrogen atoms and a number average molecular weight  $M_n$  of 600 to 10,000, preferably 600 to 6000

[0050] Includes addition to amino groups, thiol groups or carboxyl-containing compounds in particular two to three, preferably two hydroxyl groups, especially those having number average molecular weight  $M_n$  of 600 to 10,000, more preferably those having a number average molecular weight  $M_n$  600-6000; eg hydroxyl containing polyesters, polyethers, polycarbonates and polyester.

[0051] Suitable polyether diols can be prepared by reacting one or more alkylene oxides with 2 to 4 carbon atoms in the alkylene radical with a starter molecule containing two active hydrogen atoms bound form. As alkylene oxides include ethylene oxide, 1,2-propylene oxide, epichlorohydrin and 1,2-butylene oxide and 2,3-butylene oxide. Preferably use ethylene oxide, propylene oxide and mixtures of 1,2-propylene oxide and ethylene oxide. The alkylene oxides can be used individually, alternately in succession or as mixtures. As initiator molecules for example: water, amino alcohols, such as N-alkyldiethanolamines, for example N-methyl diethanolamine, and diols such as ethylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol. If appropriate, also mixtures of starter molecules. Suitable polyether polyols are the hydroxyl polymerization of tetrahydrofuran. It can also trifunctional polyethers in proportions of 0 to 30 weight -% based on the bifunctional polyethers are used, but most in such quantity that a melt-processable product yet. The substantially linear polyether diols preferably have number average molecular weights  $M_n$  of 600 to 10,000, preferably 600 to 6000 They can be used individually or as mixtures with one another.

[0052] Suitable polyester diols can, for example, from dicarboxylic acids having 2 to 12 carbon atoms, preferably 4 to 6 carbon atoms, and polyhydric alcohols. Dicarboxylic acids are for example: aliphatic dicarboxylic acids such as succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid and sebacic acid, or aromatic dicarboxylic acids such as phthalic, isophthalic and terephthalic acid. The dicarboxylic acids can be used individually or as mixtures, are used in the form of a succinic acid, glutaric and adipic acids. For the production of polyester diols, it may be advantageous, instead of the dicarboxylic acids, the corresponding dicarboxylic acid derivatives such as carboxylic containing 1 to 4 carbon atoms in the alcohol radical, carboxylic acid or carboxylic acid chlorides. Examples of polyhydric alcohols are glycols having 2 to 10, preferably 2 to 6 carbon atoms, eg ethylene glycol, diethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,10-decane diol, 2,2 - dimethyl-1,3-propanediol, 1,3-propanediol and dipropylene glycol. Depending on the desired properties, the polyhydric alcohols may be used alone or in mixture. Also suitable are esters of carbonic acid with the diols mentioned, especially those with 4 to 6 carbon atoms such as 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol, condensation products of omega-hydroxy carboxylic acids such as omega-hydroxycaproic or polymerization of lactones, for example, optionally substituted omega-caprolactones. Preferably be used as polyester diols polyadipates ethanediol, 1,4-butanediol, ethanediol-1,4-butanediol, 1,6-hexanediol neopentylglykolpolyadipate, 1,6-hexane diol-1,4-butanediol and polycaprolactone. The polyester diols have average molecular weights  $M_n$  of 600 to 10,000, preferably 600 to 6000 and can be used individually or as mixtures with one another are used.

[0053] Zerewitinoff active polyols (C) are known as chain extenders and have on average 1.8 to 3.0 Zerewitinoff-active hydrogen atoms and have a number average molecular weight of 60 to 500. These are understood apart from amino groups, thiol groups or carboxyl-containing compounds, those with two to three, preferably two hydroxyl groups.

[0054] Suitable chain extenders are preferably aliphatic diols having 2 to 14 carbon atoms, eg ethanediol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, diethylene glycol and dipropylene glycol. Suitable, however, are diesters of terephthalic acid with glycols with 2 to 4 carbon atoms, such as terephthalic acid and ethylene glycol and terephthalic acid bis-1,4-butanediol, hydroxyalkyl ethers of hydroquinone, such as 1,4-di (beta-hydroxyethyl)-hydroquinone, ethoxylated bisphenols such as 1,4-di (beta-hydroxyethyl)-bisphenol A, (cyclo) aliphatic diamines such as isophorone diamine, ethylene diamine, 1,2-propylenediamine, 1,3-propylenediamine, N-methyl-propylene-1,3-diamine, N,N'-dimethylethylenediamine and aromatic diamines such as 2,4-toluenediamine, 2,6-toluenediamine, 3,5-diethyl-2,4-toluenediamine or 3,5-diethyl-2,6-toluenediamine or primary mono-, di-, tri- or tetraalkyl-substituted 4,4'-diaminodiphenylmethane. Particularly preferred as chain extenders are ethanediol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, 1,4-di (beta-hydroxyethyl)-hydroquinone or 1,4-di (beta-hydroxyethyl)-bisphenol A is used. It may also be mixtures of the above-mentioned chain extenders. In addition, smaller amounts are added to triplets.

[0055] Compared with mono-functional isocyanate compounds may be in amounts of up to 2 wt-%, based on aliphatic thermoplastic polyurethane as so-called chain terminators. Suitable examples include monoamines such as butyl- and dibutylamine, octylamine, stearylamine, N-methylstearylamine, pyrrolidine, piperidine or cyclohexylamine, mono alcohols such as butanol, 2-ethylhexanol, octanol, dodecanol, stearyl alcohol, the various amyl alcohols, cyclohexanol and ethylene glycol monomethyl ether.

[0056] The relative amounts of the compounds (B) and (C) are preferably chosen so that the ratio of the sum of the isocyanate groups in (A) to the sum of active hydrogen atoms in (B) and (C) 0.85:1 amounts to 1.2:1, preferably 0.95:1 to 1.1:1.

[0057] The inventively used, thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) can be used as auxiliaries and additives (D) up to a maximum of 20 wt-%. Included, based on the total amount of TPU, the customary auxiliaries and additives, catalysts, pigments, dyes, flame retardants, stabilizers against aging and weathering, plasticizers, lubricants, mold release agents, fungistatic and bacteriostatic substances and fillers, and mixtures thereof.

[0058] Suitable catalysts are known in the prior art conventional tertiary amines, such as triethylamine, dimethyl-, N-methylmorpholine, N,N'-dimethylpiperazine, 2-(dimethylamino-ethoxy) ethanol, diazabicyclo [2.2.2] octane and the like, and in particular organometallic compounds such as titanate esters, iron compounds such as tin or tin dioctoate, dilaurate or the tin dialkyl salts of aliphatic carboxylic acids such as dibutyltin dilaurate or the like or. Preferred catalysts are organic metal compounds, in particular titanium esters, iron and tin compounds. The total amount of catalysts in the TPU is usually about 0 to 5 wt-%, preferably 0 to 2 wt-%, based on the total amount of TPU.

[0059] Examples of other additives are lubricants such as fatty acid esters, metal soaps, fatty amides, fatty acid ester amides and silicone compounds, antiblocking agents, inhibitors, stabilizers against hydrolysis, light, heat and discoloration, flame retardants, dyes, pigments, inorganic and / or organic fillers and reinforcing agents. Reinforcing agents are especially fibrous reinforcing materials such as inorganic fibers that are produced according to the state of the art and can also be charged with a size. For more information on the auxiliary substances and additives in the technical literature, for example the monograph by JH Saunders and KC Frisch "High Polymers", Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 and 1964, the paperback for plastic Additives by R. Gächter and H. Müller (Hanser Verlag, Munich 1990) or DE-A to remove 29 01 774.

[0060] Other additives that can be incorporated into the TPU are thermoplastics such as polycarbonates and acrylonitrile / butadiene / styrene terpolymers, especially ABS. Other elastomers such as rubber, ethylene / vinyl acetate copolymers, styrene / butadiene copolymers and other TPUs can be used.

[0061] are also suitable for incorporation commercial plasticizers such as phosphates, phthalates, adipate, sebacate and alkylsulphonic.

[0062] The TPUs can be carried out batchwise or continuously. The TPU can be produced continuously, for example, with the mixing head / tape method or the so-called extrusion process. In the extrusion process, eg in a multi-screw extruder, the metering of the components A), B) and C) simultaneously, ie in the oneshot method, or sequentially, ie using a prepolymer process. The prepolymer may be submitted as either batchwise or continuously produced in one part of the extruder or in a separate, upstream prepolymer.

[0063] The invention is further illustrated by the following example.

#### Example 1

[0064] From Texin® DP7-3007 (commercial product of Bayer Corporation. Hardness: 58 Shore D) was extruded follows a slide in a Makrofol® film: In an extruder with a rolling tire unit from houses (with a cooling roll (chill roll)) is a vertical nozzle arrangement was appropriate. Prior to the casting roll the plant, was Presseurwalze with rubberized surface. The nozzle was positioned between the casting roll and Presseurwalze. To achieve this for a "chill roll" system very slow off rate of the composite film was removed only by a winder. To improve adhesion of the melt on the TM-Texin used Makrofol DE 1-1 TM film (with a thickness of 375 microns (commercial product of Bayer AG)), the Makrofol® film before the inlet of the melt with IR emitters preheated. The Texin TM for 6 h at 60 °C in a desiccant dryer pre-dried.

[0065] The following processing parameters were adjusted:

Column 2

Columns = 2

Nozzle temperature 180 ° C  
Bulk temperature of the TEXIN TM 186 ° C  
Pressure before the nozzle 75 bar  
Speed of the extruder 80 rpm  
Temperature on the casting roll 20 ° C  
Temperature of the chill roll (chill roll) 10 ° C  
Off speed 3 m / min

[0066] The thus prepared composite film was then expressed as Cover with the Texin TM-side down and back as the Texin TM-side up, in between be laminated together by means of solar cell strings 160 ° C hot rolls in a roll. For optimum bonding, the composite films were pre-heated with an IR emitter. The transport speed of the roller laminator min was 0.3 m / . The 15 x 15 cm <2> large modules could be manufactured in 30 seconds.

[0067] There are several manufactured bubble-free modules (modules 1, 2 and 3), the cells were embedded in the cracks and discontinuities.

[0068] The efficiency of solar cells remained unchanged throughout the manufacturing process.

[0069] The solar panels were weathered in two different tests. The efficiencies before and after weathering are given in the table.

#### Example 2

[0070] From Desmopan TM 88 382 (commercial product of Bayer AG, hardness: 80 Shore A) was extruded follows a slide:

[0071] In addition to an extruder with a horizontal Düsenanordnung was a rolling mill of the company Somatec (with a cooling roll (chill roll)) attached. The chill roll was positioned approximately 5 cm below the nozzle. To achieve this for a "chill roll" system very slow takeoff speed, the foil was removed only by a winder. The Desmopan TM for 6 h at 75 ° C in a desiccant dryer pre-dried.

[0072] The following processing were saving Amter set:

Columns = 2  
Nozzle temperature 170 ° C  
Melt temperature of Desmopan TM 177 ° C  
Pressure before the nozzle 27 bar  
Speed of the extruder 40 rpm  
Temperature of the chill roll (chill roll) 10 ° C  
Off speed 1.7 m / min

[0073] The thus-prepared film was then as an adhesive sheet in a solar module in FigDescribed 1 was used. The front of the 15 x 15 cm <2> great module consisted of tempered white glass and the back of a Tedlar-PET-Tedlar laminate film. The solar modules were manufactured at 150 ° C within 10 minutes in a vacuum laminator.

[0074] There are several manufactured bubble-free solar panels (modules 4 and 5), the cells were embedded in the cracks and discontinuities.

[0075] The efficiency of solar cells remained unchanged throughout the manufacturing process.

[0076] The solar panels were weathered in two different tests. The efficiencies before and after weathering are given in the table.

#### Comparison

[0077] The comparison module (Comparison Module 1 and 2) were produced. Instead of the TM Texin DP7-3007 has been EVA (ethyl vinyl acetate) used as an adhesive film. The production time of 15 x 15 cm <2> large modules was 20 minutes and took place in the vacuum. The comparison modules were also exposed to the weather (see table).

Columns = 4

Head Col 1: Module  
Head Col 2: Efficiency from weathering  
Head Col 3: Efficiency after weathering the climate change test

\*(IEC 6 12 15)

Head Col 4: Efficiency in the damp heat test after weathering

\*\*

(IEC 6 12 15)

1 13.8% 13.7% -

2 13.3% 13.5% -

3 13.5% - 13.5%

4 15.2% 15.1% -

5 14.7% - 14.8%

Comparison 1 13.2% 13.3% -

Comparison 2 13.9% - 14.1%

\* 50 cycles from -40 ° C to +85 ° C with a cycle length of about 6 h

\*\* 500 h at 80 ° C and 85% rel. Humidity

[0078] The measurement error in the determination of efficiency is + / - 0.3% absolute.  
The efficiency is measured according to IEC 6 12 15.

[0079] The inventive solar modules have the same efficiency as the comparison module (prior art) and have the same mechanical stability and weather resistance. The efficiencies are maintained even after weathering.

[0080] The inventive solar panels were considerably faster (by a factor 40 in the nip roll and a factor of 2 in the vacuum) are produced as the comparison modules.





## Notice

---

This automatic translation cannot guarantee full intelligibility, completeness and accuracy. [Terms of use](#), [Legal notice](#).

### Claims EP1302988

First Photovoltaic Module with the following structure

A) at least one front side, facing the energy source, the outer covering layer of glass or impact-resistant, UV stable, weather-resistant, transparent plastic with a low water vapor permeability.  
B) at least one located between A) and C) plastic adhesive layer in which at least one or more solar cells are electrically connected with each other, are embedded,  
C) at least one, back away from the power source, the outer layer of glass or a weather-resistant plastic with a low water vapor permeability,  
wherein the plastic adhesive layer in B) of an aliphatic thermoplastic polyurethane having a hardness of 75 Shore A to 70 Shore D and a Erweichungstemperatur Terwesten of 90 ° C to 150 ° C at a E'-modulus of 2 MPa (measured according to DMS is the method), which is a reaction product of aliphatic diisocyanate (A), at least one Zerewitinoff-active polyol having an average of at least 1.8 to 3.0 Zerewitinoff most-active hydrogen atoms and having a number average molecular weight of 600 to 10,000 g / mol (B) and at least one polyol Zerewitinoff-active with an average of at least 1.8 to 3.0 Zerewitinoff most-active hydrogen atoms and having a number average molecular weight of 60 to 500 g / mol as a chain extender (C), the molar ratio of NCO groups of the aliphatic diisocyanate to Zerewitinoff-active hydrogen atoms of (B) and (C) 0.85 to 1.2, preferably 0.9 to 1.1.

Second Photovoltaic module according to claim 1, wherein the cover layer A) of a disk or from one or more foil.

Third Photovoltaic module according to claim 1, wherein the layer C) from a disk or from one or more foil.

4th Photovoltaic module according to claim 1, characterized in that it is in the cover layer A) is present in a strip of film or plate is where the strips are placed on the so-called solar cell strings.

5th Photovoltaic module according to claim 1, characterized in that arranged in the plastic adhesive layer B) embedded in solar cells solar cell strings.

6th Photovoltaic module according to claim 5, wherein the solar cell strings are serially connected to each other soldered or conductive adhesives.

7th Photovoltaic module according to claim 5, wherein the electrical connection between the solar cells made of conductive adhesives is that preferably directly as beads on the inside of the adhesive layer (B) are attached, so that when laminating them directly to the corresponding contacts of solar cells . meet

8th Photovoltaic module according to one or more of claims 1-7, characterized in that in addition to the plastic adhesive layer (B) between the cover layer (A) and the solar cell, a glass film with a thickness of less than 500 µm is present.

9th Process for the production of photovoltaic modules according to one of claims 1 to 8, wherein the photovoltaic module is manufactured in a Vakuumplattenlaminator (vacuum hot press) or in a roll.

10th The method of claim 9, wherein a composite consisting consisting of a cover plate or cover A) and a plastic adhesive film B), a solar cell string and a composite of a back sheet or plate and a plastic adhesive film can be sent through a roll laminator while pressed to the solar module and adhered to.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 302 988 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.04.2003 Patentblatt 2003/16

(51) Int Cl.7: H01L 31/048

(21) Anmeldenummer: 02021860.8

(22) Anmeldetag: 30.09.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.10.2001 DE 10150515

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Stollwerck, Gunther, Dr.  
47800 Krefeld (DE)

- Hässler, Christian, Dr.  
47800 Krefeld (DE)

- Foltin, Eckard

53489 Sinzig (DE)

- Opelka, Gerhard

51381 Leverkusen (DE)

- Post, Bernd

47441 Moers (DE)

- Hättig, Jürgen

51519 Odenthal (DE)

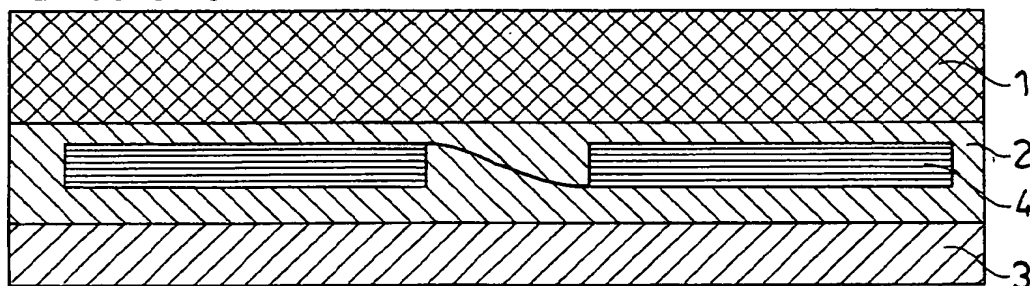
(54) **Photovoltaik-Module mit einer thermoplastischen Schmelzklebeschicht sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft Photovoltaik-Module mit einer speziellen thermoplastischen Klebeschicht wobei die Kunststoffklebeschicht aus einem aliphatischen thermoplastischen Polyurethan mit einer Härte von 75 Shore A bis 70 Shore D, vorzugsweise 92 Shore A bis 70 Shore D und mit einer Erweichungstemperatur  $T_{erw}$  von 90° bis 150°C bei einem  $E'$ -Modul von 2MPa (gemessen nach der DMS-Methode) besteht, welches ein Reaktionsprodukt ist aus einem aliphatischen Diisocyanat (A), mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol

mit im Mittels mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 10000g/mol und mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 bis 500g/mol als Kettenverlängerer, wobei das Molverhältnis der den NCO-Gruppen des aliphatischen Diisocyanats zu den OH-Gruppen des Kettenverlängerers und des Polyols 0,85 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1 beträgt.

## Fig. 1

Erfindungsgemäßes Solarmodul mit Abdeckplatte und Rückseitenfolie



EP 1 302 988 A2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft Photovoltaik-Module mit einer speziellen thermoplastischen Klebeschicht und ihre Herstellung.

[0002] Unter Photovoltaikmodulen oder Solarmodulen versteht man photovoltaische Bauelemente zur direkten Erzeugung von elektrischem Strom aus Licht, insbesondere Sonnenlicht. Schlüsselfaktoren für eine kosteneffiziente Erzeugung von Solarstrom sind der Wirkungsgrad der verwendeten Solarzellen sowie die Herstellkosten und die Haltbarkeit der Solarmodule.

[0003] Ein Solarmodul besteht üblicherweise aus einem Verbund aus Glas, verschalteten Solarzellen, einem Einbettmaterial und einer Rückseitenkonstruktion. Die einzelnen Schichten des Solarmoduls haben folgende Funktionen zu erfüllen:

[0004] Das Frontglas (Deckschicht) dient dem Schutz vor mechanischen und Witterungseinflüssen. Es muss höchste Transparenz aufweisen, um Absorptionsverluste im optischen Spektralbereich von 350 nm bis 1150 nm und damit Wirkungsgradverluste der üblicherweise zur Stromerzeugung eingesetzten Silicium-Solarzellen möglichst gering zu halten. Normalerweise wird gehärtetes, eisenarmes Weißglas (3 oder 4 mm stark) verwendet, dessen Transmissionsgrad im vorgenannten Spektralbereich bei 90 bis 92 % liegt.

[0005] Das Einbettmaterial (zumeist werden EVA (Ethyl-Vinylacetat)-Folien verwendet) dient zur Verklebung des Modulverbundes. EVA schmilzt während des Laminierungsvorgangs bei etwa 150°C, fließt dadurch auch in die Zwischenräume der verlöteten oder mit leitfähigen Klebstoffen verbundenen Solarzellen und wird dabei thermisch vernetzt. Die Bildung von Luftblasen, die zu Reflexionsverlusten führen, wird durch eine Laminierung unter Vakuum und mechanischem Druck vermieden.

[0006] Die Modulrückseite schützt die Solarzellen und das Einbettmaterial vor Feuchtigkeit und Sauerstoff. Außerdem dient sie als mechanischer Schutz vor Verkratzen etc. beim Montieren der Solarmodule und als elektrische Isolierung. Die Rückseitenkonstruktion kann entweder ebenfalls aus Glas bestehen, häufig aber aus einer Verbundfolie. Im Wesentlichen werden bei der Verbundfolie die Varianten PVF (Polyvinylfluorid)-PET (Polyethylenterephthalat)-PVF oder PVF-Aluminium-PVF eingesetzt.

[0007] Die im Solarmodulbau eingesetzten sogenannten Kapselungsmaterialien (für die Modulvorderseite und -rückseite) müssen insbesondere gute Barriereigenschaften gegen Wasserdampf und Sauerstoff aufweisen. Durch Wasserdampf oder Sauerstoff werden die Solarzellen selbst nicht angegriffen, aber es kommt zu einer Korrosion der Metallkontakte und einer chemischen Degradation des EVA-Einbettmaterials. Ein zerstörter Solarzellenkontakt führt zu einem Komplettausfall des Moduls, da normalerweise alle Solarzellen in einem Modul elektrisch seriell verschaltet werden. Eine Degradation des EVA zeigt sich an einer Vergilbung des Moduls, verbunden mit einer entsprechenden Leistungsreduktion durch Lichtabsorption sowie einer visuellen Verschlechterung. Heute werden etwa 80 % aller Module mit einer der beschriebenen Verbundfolien auf der Rückseite verkapselt, bei etwa 15 % der Solarmodule wird Glas für Vorder- und Rückseite verwendet. Im letzteren Fall kommen als Einbettmaterial anstelle von EVA teilweise hochtransparente, allerdings nur langsam (mehrere Stunden) härtende Gießharze zum Einsatz.

[0008] Um trotz der relativ hohen Investitionskosten konkurrenzfähige Stromgestehungskosten von Solarstrom zu erreichen, müssen Solarmodule lange Betriebszeiten erreichen. Heutige Solarmodule sind daher auf eine Lebensdauer von 20 bis 30 Jahren ausgelegt. Neben hoher Witterungsstabilität werden große Anforderungen an die Temperaturbelastbarkeit der Module gestellt, deren Temperatur im Betrieb zyklisch zwischen +80°C bei voller Sonneneinstrahlung und Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts (nachts) schwanken kann. Dementsprechend werden Solarmodule umfangreichen Stabilitätstests unterzogen (Normtests nach IEC 6 12 15), zu denen Witterungstests (UV-Bestrahlung, Damp Heat, Temperaturwechsel), aber auch Hagelschlagtests und Tests bezüglich des elektrischen Isolierungsvermögens zählen.

[0009] Auf den Modulbau entfällt mit 30 % der Gesamtkosten ein relativ hoher Anteil der Herstellkosten für Photovoltaikmodule. Dieser große Anteil der Modulfertigung ist durch hohe Materialkosten (hagelschlagsicheres 3 bis 4 mm starkes Frontglas, Verbundfolie auf der Rückseite) und durch lange Prozesszeiten, d.h. geringe Produktivität bedingt. Noch immer werden die oben beschriebenen Einzelschichten des Modulverbunds in Handarbeit zusammengestellt und ausgerichtet. Zusätzlich führt das Aufschmelzen und das relativ langsame Vernetzen des EVA-Schmelzklebers und die Laminierung des Modulverbunds bei ca. 150°C und unter Vakuum zu Zykluszeiten von etwa 20 bis 30 Minuten pro Modul.

[0010] Durch die relativ dicke Frontglasscheibe (3 bis 4 mm) weisen konventionelle Solarmodule zudem ein hohes Gewicht auf, das wiederum stabile und teure Haltekonstruktionen nötig macht. Auch ist die Wärmeabfuhr bei heutigen Solarmodulen nur unbefriedigend gelöst. Bei voller Sonnenbestrahlung heizen sich die Module bis zu 80°C auf, was zu einer temperaturbedingten Verschlechterung des Solarzellenwirkungsgrads und damit letztlich zu einer Verteuerung des Solarstroms führt.

[0011] Verschiedene Ansätze zu Reduktion der Modulherstellkosten durch kostengünstigere Herstellverfahren konnten sich bisher nicht durchsetzen. In der Patentanmeldung WO 94/22 172 wird die Verwendung eines Rollenlaminators

anstelle des bisher eingesetzten Vakuumplattenlaminators (Vakuumheißpresse) beschrieben, wobei die verwendeten Kunststofffolien nur bedingt für die Verkapselung von Solarmodulen geeignet sind. Die genannten Folien sind weder schlagzäh genug noch ausreichend witterungsstabil, noch ist die Klebschicht weich genug, um die leicht zerbrechlichen Solarzellen effektiv mechanisch zu schützen.

**[0012]** In den Patentanmeldungen JP-A 09-312410 und JP-A 09-312408 wird die Verwendung von thermoplastischen Polyurethanen (TPU) bzw. Elastomeren als Klebeschicht für die Solarmodule beschrieben. Die Solarmodule sind für den Einsatz in Solarautos vorgesehen. Die Solarzellen müssen daher vor Vibration geschützt werden. Dies wird durch extrem weiche TPU erreicht, die deutlich weicher als EVA sind. Die Verklebung erfolgt mit Hilfe eines Vakuumlaminators, der wie oben bereits beschrieben, lange Prozesszeiten benötigt. Ab einer Modulgröße von 2 m<sup>2</sup> ist ein Vakuumlaminateur außerdem nicht mehr einsetzbar, da der Weg der Luftblasen bis zum Entweichen am Rand zu groß ist, so dass sie in der üblichen Prozesszeit nicht mehr Entweichen können und im Klebstoff "eingefroren" werden. Dadurch kommt es zu Reflexionsverlusten. Die in JP-A 09-312410 beschriebenen thermoplastischen Polyurethane erweichen zwar bei der Erwärmung im Vakuumlaminateur, jedoch werden sie nicht ausreichend flüssig, dass die Zwischenräume zwischen den Solarzellen ausgefüllt werden. Dadurch erhält man unbrauchbare Solarmodule.

**[0013]** In den Anmeldungen WO 99/52153 und WO 99/52154 wird die Verwendung von Verbundfolien bzw. Verbundkörpern aus einer Polycarbonatschicht und einer Fluorpolymerschicht für die Verkapselung von Solarmodulen beansprucht. Zur Verklebung wird der nur langsam zu verarbeitende EVA-Schmelzklebstoff verwendet.

**[0014]** In der Anmeldung DE-A 3 013 037 wird ein symmetrischer Aufbau eines Solarmoduls mit einer PC-Platte auf Vorder- und Rückseite beschrieben, wobei die Einbettungsschicht (Klebschicht) für die Solarzellen durch einen maximalen E-Modul von 1 000 MPa charakterisiert ist, was viel zu hart ist und die zerbrechlichen Solarzellen bei der Wärmeausdehnung zerreißt.

**[0015]** EVA als Schmelzklebstoff muss bei etwa 150°C aufgeschmolzen werden; dabei ist EVA wasserflüssig. Ist nun eine Modulkonstruktion sehr schwer, so wird in diesem Zustand das EVA während des Laminierens zur Seite herausgedrückt und die effektive Klebschichtdicke verringert sich entsprechend. Der Vernetzungsprozess setzt bei etwa 150°C ein und benötigt zwischen 15 und 30 Minuten. Aufgrund dieser langen Prozesszeit ist EVA nur in einem Vakuumlaminateur diskontinuierlich zu verarbeiten. Das Verarbeitungsfenster (zeitabhängiger Druck- und Temperaturverlauf) ist für EVA sehr eng. Darüber hinaus zeigt EVA unter UV-Bestrahlung Vergilbung, der z.B. durch die Dotierung mit Cer als UV-Absorber in der darüber liegenden Glasscheibe Rechnung getragen wird [F.J. Pern, S.H. Glick, Sol. Energy Materials & Solar Cells 61 (2000), Seiten 153-188].

**[0016]** Kunststoffe haben einen wesentlich höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten 50 bis 150·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> als Silicium (2·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) oder Glas (4·10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Werden Solarzellen also mit Kunststoffen verkapselt und nicht mit Glas, so müssen die Silicium-Solarzellen von dem Kunststoff durch eine geeignete, weiche Klebschicht mechanisch entkoppelt werden. Die Klebschicht darf aber auch nicht zu weich sein, um dem ganzen Solarmodulverbund noch ausreichende mechanische Verwindungssteifigkeit zu geben. EVA löst dieses Problem der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Silicium und Kunststoffen bzw. der Verwindungssteifigkeit nur ungenügend.

**[0017]** Aufgabe der Erfindung war es, Photovoltaikmodule, die sich durch ein schnelles und kostengünstiges Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ein niedriges Gewicht auszeichnen, zur Verfügung zu stellen.

**[0018]** Diese Aufgabe konnte mit den erfindungsgemäßen Photovoltaik-Modulen gelöst werden.

**[0019]** Gegenstand der Erfindung sind Photovoltaik-Module mit folgendem Aufbau

A) mindestens einer vorderseitigen, der Energiequelle zugewandten, äußeren Abdeckschicht aus Glas oder einem schlagzähem, UV-stabilen, witterungsstabilen, transparenten Kunststoff mit geringer Wasserdampfdurchlässigkeit,

B) mindestens einer zwischen A) und C) befindlichen Kunststoffklebeschicht, in die mindestens eine oder mehrere Solarzellen, die untereinander elektrisch verbunden sind, eingebettet sind,

C) mindestens einer rückseitigen, der Energiequelle abgewandten, äußeren Schicht aus Glas oder einem witterungsstabilen Kunststoff mit niedriger Wasserdampfdurchlässigkeit,

welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Kunststoffklebeschicht in B) aus einem aliphatischen thermoplastischen Polyurethan mit einer Härte von 75 Shore A bis 70 Shore D, vorzugsweise 92 Shore A bis 70 Shore D und mit einer Erweichungstemperatur T<sub>erw</sub> von 90° bis 150°C bei einem E'-Modul von 2 MPa (gemessen nach der DMS-Methode) besteht, welches ein Reaktionsprodukt ist aus einem aliphatischen Diisocyanat (A), mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 10 000 g/mol (B) und mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol als Kettenverlängerer (C), wobei das Molverhältnis der den NCO-Gruppen des aliphatischen Diisocyanats zu den OH-Gruppen des Kettenverlängerers (C) und des Polyols (B) 0,85 bis 1,2, bevorzugt

0,9 bis 1,1 beträgt.

DMS-Methode (Dynamisch-mechanische Analyse im Zugmodus)

- 5 **[0020]** Aus Spritzplatten wurden Rechtecke (30 mm x 10 mm x 1 mm) gestanzt. Diese Prüfplatten wurden unter konstanter Vorlast - gegebenenfalls vom Speichermodul abhängig - periodisch mit sehr kleinen Deformationen ange-  
regt und die auf die Einspannung einwirkende Kraft als Funktion der Temperatur und Anregungsfrequenz gemessen.
- [0021]** Die zusätzlich aufgebrachte Vorlast dient dazu, im Zeitpunkt negativer Deformationsamplitude die Probe noch  
ausreichend gespannt zu halten.
- 10 **[0022]** Die Erweichungstemperatur  $T_{erw}$  wurde als charakteristische Temperatur für den Wärmezustand bei  $E' = 2$  MPa  
bestimmt.
- [0023]** Die DMS-Messungen wurden mit dem Seiko DMS Modell 210 der Firma Seiko mit 1 HZ im Temperaturbereich  
von  $-150^{\circ}\text{C}$  bis  $200^{\circ}\text{C}$  mit einer Heizrate von  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  durchgeführt.
- [0024]** Die Abdeckschicht A) besteht vorzugsweise aus einer Platte oder aus einer oder mehreren Folien.
- 15 **[0025]** Die Schicht C) besteht bevorzugt aus einer Platte oder aus einer oder mehreren Folien.
- [0026]** Bei der Abdeckschicht A) handelt es sich vorzugsweise um eine in Streifen vorliegende Folie oder Platte,  
wobei die Streifen über den sogenannten Solarzellenstrings angeordnet sind.
- [0027]** Die in der Kunststoffklebeschicht B) eingebetteten Solarzellen sind bevorzugt in Solarzellenstrings angeord-  
net.
- 20 **[0028]** Bevorzugt sind die Solarzellenstrings seriell verlötet oder mit leitfähigen Klebstoffen verbunden, um eine mög-  
lichst hohe elektrische Spannung mit den Solarzellen zu erzeugen.
- [0029]** Bei der Verwendung von leitfähigen Klebstoffen sind diese vorzugsweise als sogenannte Klebstoffraupen  
(Kleben, Grundlagen-Technologie-Anwendungen, Handbuch Münchener Ausbildungsseminar Axel Springer Verlag  
Berlin, Heidelberg 1997) (20) direkt auf der Innenseite der Kunststoffklebeschicht (102, 111) so positioniert, dass sie  
25 beim Laminieren direkt auf die entsprechenden Kontakte der Solarzellen (24) treffen und einen Überlappungsbereich  
(21) aufweisen, der die serielle Verschaltung der Solarzellen ermöglicht (siehe Fig. 8). Dadurch kann das Verlöten vor  
dem Laminieren entfallen, und die elektrische Verbindung sowie die Verkapselung werden in einem Schritt durchge-  
führt.
- [0030]** Bevorzugt befindet sich zwischen der Abdeckschicht (A) und den Solarzellen in der Kunststoffklebeschicht  
30 (B) zusätzlich eine Glasfolie mit einer Dicke von weniger als  $500\text{ }\mu\text{m}$ .
- [0031]** Das erfindungsgemäße Solarmodul besteht vorzugsweise aus einer vorderseitigen, transparenten Abdek-  
kung (1, 5), einer die Solarzellen (4) umhüllenden Klebschicht (2) sowie einer Rückseite (3, 6), die opak oder transparent  
sein kann (siehe Fig. 1 und Fig. 2). Die Abdeckung sollte folgende Eigenschaften aufweisen: hohe Transparenz von  
35  $350\text{ nm}$  bis  $1\text{ }\mu\text{m}$ , hohe Schlagzähigkeit, UV- und Witterungsstabilität, geringe Wasserdampfdurchlässigkeit.
- [0032]** Die Abdeckung (1, 5) kann aus folgenden Materialien bestehen: Glas, Polycarbonat, Polyester, Polyvinylchlorid,  
fluorhaltigen Polymeren, thermoplastischen Polyurethanen oder beliebigen Kombinationen dieser Materialien. Die  
Abdeckung (1, 5) kann als Platte, Folie oder Verbundfolie ausgestaltet sein. Die Rückseite (3, 6) sollte witterungsstabil  
sein, eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit sowie einen hohen elektrischen Widerstand aufweisen. Neben den  
40 genannten Materialien für die Vorderseite kann die Rückseite auch aus Polyamid, ABS oder einem anderen witter-  
ungsstabilen Kunststoff oder einem auf der Innenseite mit einer elektrisch isolierenden Schicht versehenen Metall-  
platte oder -folie bestehen. Die Rückseite (3, 6) kann als Platte, Folie oder Verbundfolie ausgestaltet sein.
- [0033]** Die Klebschicht (2) sollte folgende Eigenschaften aufweisen: hohe Transparenz von  $350\text{ nm}$  bis  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  
gute Haftung auf Silicium, dem Aluminium-Rückseitenkontakt der Solarzelle, den verzinnnten Vorderseitenkontakten,  
45 der Antireflexschicht der Solarzelle und dem Material der Abdeckung bzw. der Rückseite. Die Klebeschicht kann aus  
einer oder mehreren Klebefolien bestehen, die auf die Abdeckung und/oder die Rückseite auflaminiert sein können.
- [0034]** Die Klebefolien (2) sollten weich sein, um die Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Aus-  
dehnungskoeffizienten von Kunststoff und Silicium entstehen, auszugleichen. Die Klebefolien (2) sollten einen E-Modul  
von weniger als  $200\text{ MPa}$  und mehr als  $1\text{ MPa}$ , bevorzugt weniger als  $140\text{ MPa}$  und mehr als  $10\text{ MPa}$  aufweisen und  
einen Schmelzpunkt unterhalb der Schmelztemperatur der Lötverbindungen der Solarzellen, typischerweise  $180^{\circ}\text{C}$   
50 bis  $220^{\circ}\text{C}$  bzw. der Wärmeformbeständigkeit der elektrisch leitfähigen Klebstoffe, typischerweise oberhalb von  $200^{\circ}\text{C}$ .  
Die Klebefolie sollte außerdem einen hohen elektrischen Widerstand, geringe Wasseraufnahme, hohe Beständigkeit  
gegen UV-Strahlung und thermische Oxidation aufweisen, chemisch inert sein und einfach und ohne Vernetzung ver-  
arbeitbar sein.
- [0035]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Abdeckung und die Rückseite aus Kunst-  
55 stofffolien oder -platten. Die Gesamtdicke der Abdeckung und Rückseite beträgt mindestens  $2\text{ mm}$ , bevorzugt minde-  
stens  $3\text{ mm}$ . Dadurch sind die Solarzellen ausreichend vor mechanischen Einflüssen geschützt. Die Verklebung besteht  
aus mindestens einer Klebefolie aus einem thermoplastischen Polyurethan mit einer Gesamtdicke von  $300$  bis  $1\text{ }000\text{ }\mu\text{m}$ .

**[0036]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Solarmodul, bei dem Abdeckung und Rückseite aus Folien mit einer Dicke von weniger als 1 mm aus den oben genannten Materialien bestehen, wobei der Verbund auf einem geeigneten Metall- oder Kunststoffträger fixiert ist, der dem gesamten die nötige Steifheit verleiht. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoffträger um einen glasfaserverstärkten Kunststoff.

**[0037]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Solarmodul, bei dem die Abdeckung aus einer Folie mit einer Dicke von weniger als 1 mm aus den oben genannten Materialien besteht und die Rückseite aus einer Hohlkammerplatte aus Kunststoff zur Erhöhung der Steifigkeit bei deutlicher Gewichtsreduzierung.

**[0038]** Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Abdeckung (103) und/oder die Rückseite (113) aus streifenförmigen Folien und Platten, die genau die Größe eines Solarzellenstrings haben. Diese sind in einem Abstand von wenigen Millimetern bis Zentimetern auf der Klebefolie 102 bzw. 111 fixiert, so dass zwischen den Strings ein Bereich nur mit Klebefolie ohne Abdeckung oder Rückseite existiert, der z.B. als Folienscharnier (131) dienen kann (siehe Fig. 7). Ein derartiges Solarmodul ist entweder faltbar und/oder aufrollbar, so dass es beispielsweise einfacher transportierbar ist. Besonders bevorzugt ist dieses Solarmodul aus leichten Kunststoffen aufgebaut, so dass es im Campingbereich, im Outdoor-Bereich oder bei sonstigen Mobilanwendungen wie Handy, Laptop etc. Verwendung findet.

**[0039]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Photovoltaik-Module, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Photovoltaik-Module in einem Vakuumplattenlaminator (Vakuumheißpresse) oder in einem Rollenlaminator hergestellt werden.

**[0040]** Die Laminieratemperatur liegt bevorzugt mindestens 20°C und höchstens 40°C über der Erweichungstemperatur  $T_{erw}$  des verwendeten thermoplastischen Polyurethans.

**[0041]** Bevorzugt werden ein Verbund bestehend aus einer Abdeckplatte oder Abdeckfolie und einer Kunststoffklebefolie, einem Solarzellenstring sowie ein Verbund bestehend aus einer rückseitigen Folie oder Platte und einer Kunststoffklebefolie über einen Rollenlaminator geschickt und dabei zum Solarmodul gepresst und verklebt.

**[0042]** Ein Rollenlaminator besteht aus mindestens zwei gegenläufigen Walzen, die sich mit einer definierten Geschwindigkeit drehen und mit einem definierten Druck einen Verbund verschiedener Materialien bei einer definierten Temperatur aufeinanderpressen.

**[0043]** In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden im ersten Schritt Lamine aus einer Platte oder Folie (101) und der Klebefolie (102) in einem Rollenlaminator (12) hergestellt (siehe Fig. 3). Dieser Rollenlaminator kann sich direkt hinter dem Extruder zum extrudieren der Folien befinden. Danach werden im zweiten Schritt in einem Rollenlaminator (12) folgende Verbunde/Schichten übereinander eingeführt: Verbund aus Abdeckung (101) mit Klebefolie (102); Solarstrings (4); Verbund aus Rückseite (112) mit Klebefolie (111) (siehe Fig. 4). Die Klebefolien sind dabei jeweils auf die Innenseite der Abdeckung bzw. der Rückseite auflaminiert oder koextrudiert. Bei einer Dicke von mehr als 1 mm bei der Abdeckung oder der Rückseite kann diese aufgrund der geringen Wärmeleitung nicht mehr von einer Walze in einem Rollenlaminator erwärmt werden. In einem derartigen Fall ist dann eine Strahlungsheizung oder eine anders geartete Vorheizung nötig, um die Platte auf eine entsprechende Temperatur vorzuwärmen. Im Rollenlaminator sollte die Temperatur so hoch sein, dass die Klebefolien alle Zwischenräume zwischen den Solarzellen/Solarzellenstrings ausfüllen und miteinander verschweißt werden, ohne dass dabei die Solarzellen zerbrochen werden.

**[0044]** Auf diese Weise ist es möglich, beliebig große Solarmodule herzustellen, ohne dass Luftblasen im fertigen Modul auftreten und dadurch die Qualität des Moduls negativ beeinflusst wird.

**[0045]** Die Vorschubgeschwindigkeit mit der die Folien in einem Rollenlaminator verarbeitet werden, beträgt vorzugsweise 0,1 m/min bis 3 m/min, besonders bevorzugt 0,2 m/min bis 1 m/min.

**[0046]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das Solarmodul als Endlos-Solarmodul gefertigt, d.h., dass Abdeckung (10), Rückseite (11) und Solarzellenstrings (14) in einem Endlosverfahren durch den Rollenlaminator (12) miteinander verklebt werden (siehe Fig. 5). Dabei werden die verlöteten oder verklebten Solarzellenstrings quer zur Laminierrichtung auf der Rückseitenfolien positioniert. Bevor die Strings dann zur Walze kommen, werden sie rechts und links mit dem vorherigen bzw. nachfolgenden String in einer dem Fachmann geläufigen Weise verlötet (15) oder mit leitfähigen Klebstoffen verbunden. So kann ein beliebig langes Modul hergestellt werden. Nachdem das Modul laminiert ist, kann es in verschiedene Längen zerteilt werden, wobei die Breite immer der Stringlänge (17) und die Länge einem Vielfachen der Stringbreite (18) entspricht. Die Module werden mit einer Schneideinrichtung entlang der Linien (16) geschnitten (siehe Fig. 6).

**[0047]** Als aliphatische Diisocyanate (A) können aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate oder Gemische dieser Diisocyanate verwendet werden (vgl. HOUBEN-WEYL "Methoden der organischen Chemie", Band E20 "Makromolekulare Stoffe", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, S. 1587-1593 oder Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136).

**[0048]** Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate wie Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylenendiisocyanat, 1,6-Hexamethylenendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat; cycloaliphatische Diisocyanate wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4-cyclohexandiisocyanat und 1-Methyl-2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, 2,4'-Dicyclohexylmethan-

diisocyanat und 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische. Vorzugsweise verwendet werden 1,6-Hexamethyldiisocyanat, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie deren Isomerengemische. Die genannten Diisocyanate können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Sie können auch zusammen mit bis zu 15 Mol-% (berechnet auf Gesamt-Diisocyanat) eines Polyisocyanates verwendet werden, es darf aber höchstens soviel Polyisocyanat zugesetzt werden, dass ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht.

**[0049]** Zerewitinoff-aktive Polyole (B), die erfindungsgemäß eingesetzt werden, sind solche mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  von 600 bis 10000, vorzugsweise 600 bis 6000.

**[0050]** Eingeschlossen sind neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen insbesondere zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche mit zahlenmittleren Molekulargewichten  $\bar{M}_n$  von 600 bis 10000, besonders bevorzugt solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  von 600 bis 6000; z.B. Hydroxylgruppen aufweisende Polyester, Polyether, Polycarbonate und Polyesteramide.

**[0051]** Geeignete Polyether-Diole können dadurch hergestellt werden, dass man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Als Alkylenoxide seien z.B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin und 1,2-Butylenoxid und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen aus 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-diethanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und Diole wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Es können auch trifunktionelle Polyether in Anteilen von 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die bifunktionellen Polyether eingesetzt werden, jedoch höchstens in solcher Menge, dass ein noch thermoplastisch verarbeitbares Produkt entsteht. Die im wesentlichen linearen Polyether-Diole besitzen vorzugsweise zahlenmittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  von 600 bis 10000, besonders bevorzugt 600 bis 6000. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

**[0052]** Geeignete Polyester-Diole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure, oder aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z.B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Zur Herstellung der Polyester-Diole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Carbonsäurediester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,3-Propandiol oder Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder in Mischung untereinander verwendet werden. Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren wie  $\omega$ -Hydroxycaprinsäure oder Polymerisationsprodukte von Lactonen, z.B. gegebenenfalls substituierten  $\omega$ -Caprolactonen. Als Polyester-Diole vorzugsweise verwendet werden Ethandiol-polyadipate, 1,4-Butandiolpolyadipate, Ethandiol-1,4-butandiolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-neopentylglykolpolyadipate, 1,6-Hexandiol-1,4-butandiolpolyadipate und Polycaprolactone. Die Polyester-Diole besitzen mittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  von 600 bis 10000, besonders bevorzugt 600 bis 6000 und können einzeln oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen.

**[0053]** Zerewitinoff-aktive Polyole (C) sind sogenannte Kettenverlängerungsmittel und besitzen im Mittel 1,8 bis 3,0 zerewitinoff-aktive Wasserstoffatome und haben ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 60 bis 500. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen solche mit zwei bis drei, bevorzugt zwei Hydroxylgruppen.

**[0054]** Als Kettenverlängerungsmittel werden vorzugsweise aliphatische Diole mit 2 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt, wie z.B. Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Glykolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Terephthalsäure-bis-ethylenglykol oder Terephthalsäure-bis-1,4-butandiol, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, z.B. 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon, ethoxylierte Bisphenole, z.B. 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-bisphenol A, (cyclo)aliphatische Diamine, wie Isophorondiamin, Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-propylen-1,3-diamin, N,N'-Dimethylethylendiamin und aromatische Diamine, wie 2,4-Toluyldiamin, 2,6-Toluyldiamin, 3,5-Diethyl-2,4-toluyldiamin oder 3,5-Diethyl-2,6-toluyldiamin oder primäre mono-

di-, tri- oder tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diaminodiphenylmethane. Besonders bevorzugt werden als Kettenverlängerer Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon oder 1,4-Di( $\beta$ -hydroxyethyl)-bisphenol A verwendet. Es können auch Gemische der oben genannten Kettenverlängerer eingesetzt werden. Daneben können auch kleinere Mengen an Triolen zugesetzt werden.

**[0055]** Gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen können in Anteilen bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf aliphatisches thermoplastisches Polyurethan, als sogenannte Kettenabbrecher eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. Monoamine wie Butyl- und Dibutylamin, Octylamin, Stearylamin, N-Methylstearylamin, Pyrrolidin, Piperidin oder Cyclohexylamin, Monoalkohole wie Butanol, 2-Ethylhexanol, Octanol, Dodecanol, Stearylalkohol, die verschiedenen Amylalkohole, Cyclohexanol und Ethylenglykolmonomethylether.

**[0056]** Die relativen Mengen der Verbindungen (B) und (C) werden bevorzugt so gewählt, dass das Verhältnis der Summe der Isocyanatgruppen in (A) zu der Summe der zerewitnoffaktiven Wasserstoffatome in (B) und (C) 0,85:1 bis 1,2:1 beträgt, bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1.

**[0057]** Die erfindungsgemäß eingesetzten, thermoplastischen Polyurethanelastomere (TPU) können als Hilfs- und Zusatzstoffe (D) bis zu maximal 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU, der üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Typische Hilfs- und Zusatzstoffe sind Katalysatoren, Pigmente, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, fungistatisch und bakterio statisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe und deren Mischungen.

**[0058]** Geeignete Katalysatoren sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy) ethanol, Diazabicyclo[2,2,2]octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen oder Zinnverbindungen wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat oder Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugte Katalysatoren sind organische Metallverbindungen, insbesondere Titansäureester, Eisen- und Zinnverbindungen. Die Gesamtmenge an Katalysatoren in den TPU beträgt in der Regel etwa 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an TPU.

**[0059]** Beispiele für weitere Zusatzstoffe sind Gleitmittel, wie Fettsäureester, deren Metallseifen, Fettsäureamide, Fettsäureesteramide und Siliconverbindungen, Antiblockmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze und Verfärbung, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder organische Füllstoffe und Verstärkungsmittel. Verstärkungsmittel sind insbesondere faserartige Verstärkungsmittel wie z.B. anorganische Fasern, die nach dem Stand der Technik hergestellt werden und auch mit einer Schlichte beaufschlagt sein können. Nähere Angaben über die genannten Hilfs- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964, dem Taschenbuch für Kunststoff-Additive von R.Gächter u. H.Müller (Hanser Verlag München 1990) oder der DE-A 29 01 774 zu entnehmen.

**[0060]** Weitere Zusätze, die in das TPU eingearbeitet werden können, sind Thermoplaste, beispielsweise Polycarbonate und Acrylnitril/Butadien/Styrol-Terpolymere, insbesondere ABS. Auch andere Elastomere wie Kautschuk, Ethylen/Vinylacetatcopolymere, Styrol/Butadiencopolymere sowie andere TPU können verwendet werden.

**[0061]** Weiterhin zur Einarbeitung geeignet sind handelsübliche Weichmacher wie Phosphate, Phthalate, Adipate, Sebacate und Alkylsulfonsäureester.

**[0062]** Die Herstellung der TPU kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Kontinuierlich können die TPU beispielsweise mit dem Mischkopf/Bandverfahren oder dem sogenannten Extruder-Verfahren hergestellt werden. Im Extruder-Verfahren, z.B. in einem Mehrwellenextruder, kann die Dosierung der Komponenten A), B) und C) gleichzeitig, d.h. im oneshot-Verfahren, oder nacheinander, d.h. nach einem Prepolymer-Verfahren, erfolgen. Dabei kann das Prepolymer sowohl batchweise vorgelegt als auch kontinuierlich in einem Teil des Extruders oder in einem separaten, vorgeschalteten Prepolymeraggregat hergestellt werden.

**[0063]** Die Erfindung soll anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert werden.

### **Beispiel 1**

**[0064]** Aus Texin® DP7-3007 (Handelsprodukt der Bayer Corp., Härte: 58 Shore D) wurde eine Folie auf eine Makrofol®-Folie folgendermaßen aufextrudiert:

Auf einem Extruder mit einer Walzenanlage der Fa. Reifenhäuser (mit einer Kühlwalze (Chill roll)) wurde eine vertikale Düsenanordnung angebracht. Vor der Gießwalze der Anlage befand sich eine Presseurwalze mit gummierter Oberfläche. Die Düse wurde zwischen Gießwalze und Presseurwalze positioniert. Zur Erreichung einer für diese "Chill-roll"-Anlage sehr langsamen Abzugsgeschwindigkeit wurde der Folien-Verbund nur durch einen Wickler abgezogen. Zur Verbesserung der Haftung der Texin®-Schmelze auf der eingesetzten Makrofol®-Folie DE 1-1 (mit einer Dicke von 375  $\mu$ m (Handelsprodukt der Bayer AG)) wurde die Makrofol®-Folie vor Zulauf der Schmelze mit IR-Strahlern vorgeheizt. Das Texin® wurde 6 h bei 60°C im Trockenlufttrockner vorgetrocknet.



[0065] Es wurden nachstehende Verarbeitungsparameter eingestellt:

Düsentemperatur	180°C
Massetemperatur des Texins®	186°C
Druck vor der Düse	75 bar
Drehzahl des Extruders	80 UpM
Temperatur an der Gießwalze	20°C
Temperatur an der Kühlwalze (Chill roll)	10°C
Abzugsgeschwindigkeit	3 m/min

[0066] Die so hergestellte Verbundfolie wurde dann als Abdeckung mit der Texin®-Seite nach unten und als Rückseite mit der Texin®-Seite nach oben mit dazwischen angebrachten Solarzellenstrings mittels 160°C heißer Rollen in einem Rollenlaminator aufeinanderlaminiert. Zur optimalen Verklebung wurden die Verbundfolien mit einem IR-Strahler vorgeheizt. Die Transportgeschwindigkeit des Rollenlaminators betrug 0,3 m/min. Die 15 x 15 cm<sup>2</sup> großen Module konnten in 30 Sekunden hergestellt werden.

[0067] Es wurden mehrere blasenfreie Solarmodule (Module 1, 2 und 3) hergestellt, in die die Solarzellen riss- und bruchfrei eingebettet waren.

[0068] Der Wirkungsgrad der Solarzellen blieb durch den Herstellungsprozess unverändert.

[0069] Die Solarmodule wurden in zwei unterschiedlichen Tests bewittert. Die Wirkungsgrade vor und nach der Bewitterung sind in der Tabelle angegeben.

## Beispiel 2

[0070] Aus Desmopan® 88382 (Handelsprodukt der Bayer AG, Härte: 80 Shore A) wurde eine Folie folgendermaßen extrudiert:

[0071] Neben einem Extruder mit horizontaler Düsenanordnung wurde eine Walzanlage der Firma Somatec (mit einer Kühlwalze (Chill roll)) angebracht. Die Chill roll wurde ca. 5 cm unterhalb der Düse positioniert. Zur Erreichung einer für diese "Chill-roll"-Anlage sehr langsamen Abzugsgeschwindigkeit wurde die Folie nur durch einen Wickler abgezogen. Das Desmopan® wurde 6 h bei 75°C im Trockenlufttrockner vorgetrocknet.

[0072] Es wurden nachstehende Verarbeitungsparameter eingestellt:

Düsentemperatur	170°C
Massetemperatur des Desmopans®	177°C
Druck vor der Düse	27 bar
Drehzahl des Extruders	40 UpM
Temperatur an der Kühlwalze (Chill roll)	10°C
Abzugsgeschwindigkeit	1,7 m/min

[0073] Die so hergestellte Folie wurde dann als Klebefolie in einem Solarmodul wie in Fig. 1 beschrieben eingesetzt. Die Vorderseite des 15 x 15 cm<sup>2</sup> großen Moduls bestand aus gehärtetem Weißglas und die Rückseite aus einer Tedlar-PET-Tedlar-Verbundfolie. Die Solarmodule wurden bei 150°C innerhalb von 10 Minuten in einem Vakuum laminator hergestellt.

[0074] Es wurden mehrere blasenfreie Solarmodule (Module 4 und 5) hergestellt, in die die Solarzellen riss- und bruchfrei eingebettet waren.

[0075] Der Wirkungsgrad der Solarzellen blieb durch den Herstellungsprozess unverändert.

[0076] Die Solarmodule wurden in zwei unterschiedlichen Tests bewittert. Die Wirkungsgrade vor und nach der Bewitterung sind in der Tabelle angegeben.

## Vergleich

[0077] Es wurden Vergleichsmodule (Vergleichsmodul 1 und 2) hergestellt. Anstelle des Texin® DP7-3007 wurde EVA (Ethyl-Vinylacetat) als Klebefolie eingesetzt. Die Herstellungszeit der 15 x 15 cm<sup>2</sup> großen Module betrug 20 Minuten und erfolgte im Vakuum laminator. Die Vergleichsmodule wurden ebenfalls bewittert (siehe Tabelle).

Modul	Wirkungsgrad vor Bewitterung	Wirkungsgrad nach Bewitterung im Klimawechsel Test* (IEC 6 12 15)	Wirkungsgrad nach Bewitterung im Damp Heat Test** (IEC 6 12 15)
1	13,8%	13,7%	-
2	13,3%	13,5%	-
3	13,5%	-	13,5%
4	15,2%	15,1%	-
5	14,7%	-	14,8%
Vergleich 1	13,2 %	13,3 %	-
Vergleich 2	13,9%	-	14,1%

\*50 Zyklen von -40°C bis +85°C bei einer Zykluslänge von ca. 6 h

\*\*500 h bei 80°C und 85 % rel. Luftfeuchtigkeit

[0078] Der Messfehler bei der Wirkungsgradbestimmung beträgt  $\pm 0,3$  % absolut.

Der Wirkungsgrad wird nach IEC 6 12 15 gemessen.

[0079] Die erfindungsgemäßen Solarmodule haben die gleichen Wirkungsgrade wie die Vergleichsmodule (Stand der Technik) und weisen die gleiche mechanische Stabilität sowie Witterungsstabilität auf. Die Wirkungsgrade bleiben auch nach Bewitterung erhalten.

[0080] Die erfindungsgemäßen Solarmodule konnten jedoch erheblich schneller (Faktor 40 im Rollenlaminator und Faktor 2 im Vakuumlaminator) hergestellt werden als die Vergleichsmodule.

## Patentansprüche

### 1. Photovoltaik-Module mit folgendem Aufbau

A) mindestens einer vorderseitigen, der Energiequelle zugewandten, äußeren Abdeckschicht aus Glas oder einem schlagzähem, UV-stabilen, witterungsstabilen, transparenten Kunststoff mit geringer Wasserdampfdurchlässigkeit,

B) mindestens einer zwischen A) und C) befindlichen Kunststoffklebeschicht, in die mindestens eine oder mehrere Solarzellen, die untereinander elektrisch verbunden sind, eingebettet sind,

C) mindestens einer rückseitigen, der Energiequelle abgewandten, äußeren Schicht aus Glas oder einem witterungsstabilen Kunststoff mit niedriger Wasserdampfdurchlässigkeit,

**dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunststoffklebeschicht in B) aus einem aliphatischen thermoplastischen Polyurethan mit einer Härte von 75 Shore A bis 70 Shore D und mit einer Erweichungstemperatur  $T_{erw}$  von 90°C bis 150°C bei einem E'-Modul von 2 MPa (gemessen nach der DMS-Methode) besteht, welches ein Reaktionsprodukt ist aus einem aliphatischen Diisocyanat (A), mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 10000 g/mol (B) und mindestens einem zerewitinoff-aktiven Polyol mit im Mittel mindestens 1,8 bis höchstens 3,0 zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol als Kettenverlängerer (C), wobei das Molverhältnis der NCO-Gruppen des aliphatischen Diisocyanats zu den zerewitinoff-aktiven Wasserstoffatomen aus (B) und (C) 0,85 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1 beträgt.

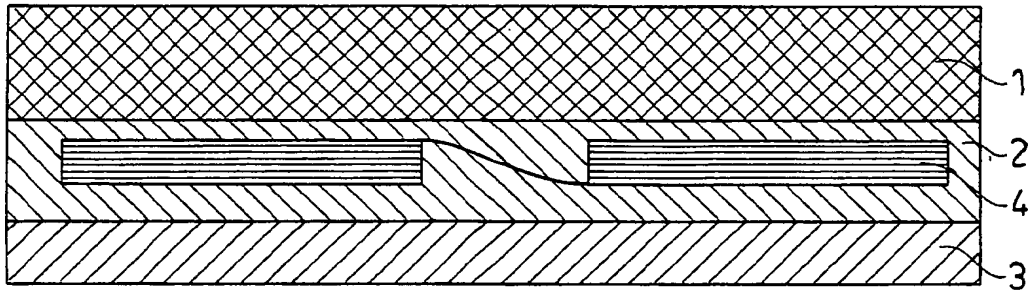
2. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abdeckschicht A) aus einer Platte oder aus einer oder mehreren Folien besteht.

3. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht C) aus einer Platte oder aus einer oder mehreren Folien besteht.

4. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Abdeckschicht A) um eine in Streifen vorliegende Folie oder Platte handelt, wobei die Streifen über den sogenannten Solarzellenstrings angeordnet sind.
5. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in der Kunststoffklebeschicht B) eingebetteten Solarzellen in Solarzellenstrings angeordnet sind.
6. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Solarzellenstrings seriell hintereinander verlötet oder mit leitfähigen Klebstoffen verbunden sind.
7. Photovoltaik-Modul gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische Verbindung zwischen den Solarzellen aus leitfähigen Klebstoffen besteht, die vorzugsweise als Raupen direkt auf der Innenseite der Klebschicht (B) angebracht sind, so dass sie beim Laminieren direkt auf die entsprechenden Kontakte der Solarzellen treffen.
8. Photovoltaik-Modul gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Kunststoffklebeschicht (B) zwischen Abdeckschicht (A) und den Solarzellen zusätzlich eine Glasfolie mit einer Dicke von weniger als 500 µm vorhanden ist.
9. Verfahren zur Herstellung der Photovoltaik-Module gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Photovoltaik-Modul in einem Vakuumplattenlaminator (Vakuumheißpresse) oder in einem Rollenlaminator hergestellt wird.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Verbund bestehend aus einer Abdeckplatte oder Abdeckfolie A) und einer Kunststoffklebefolie B), einem Solarzellenstring sowie ein Verbund bestehend aus einer rückseitigen Folie oder Platte und einer Kunststoffklebefolie über einen Rollenlaminator geschickt werden und dabei zum Solarmodul gepresst und verklebt werden.

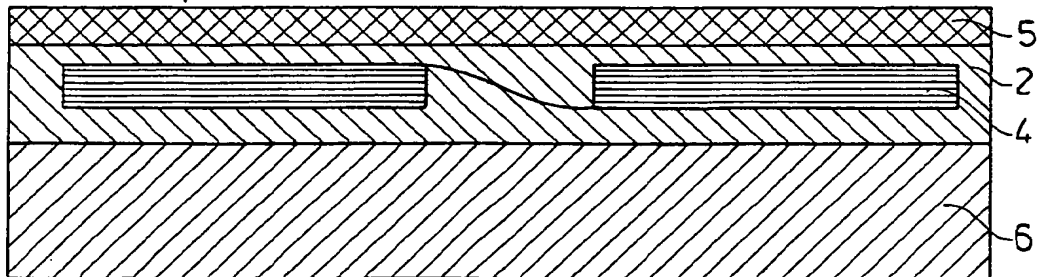
## Fig. 1

Erfindungsgemäßes Solarmodul mit Abdeckplatte und Rückseitenfolie



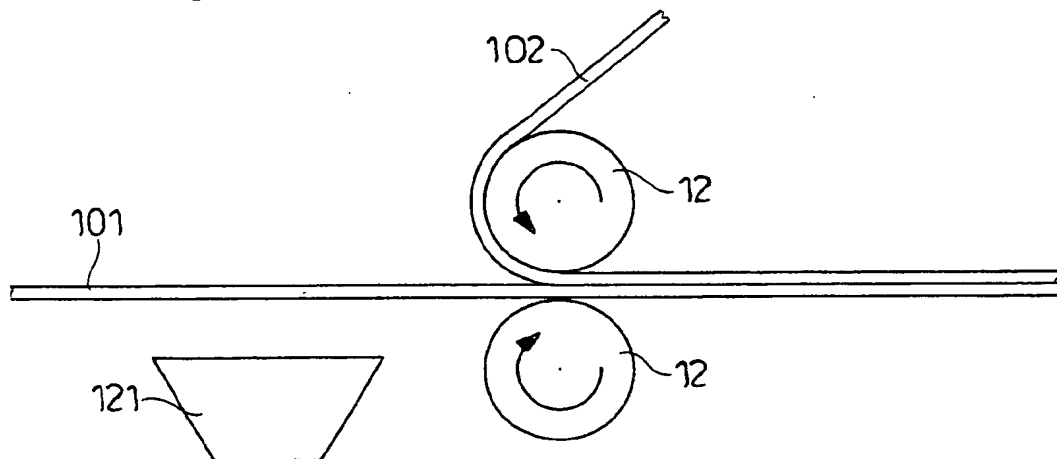
## Fig. 2

Erfindungsgemäßes Solarmodul mit Abdeckfolie und Rückseitenplatte



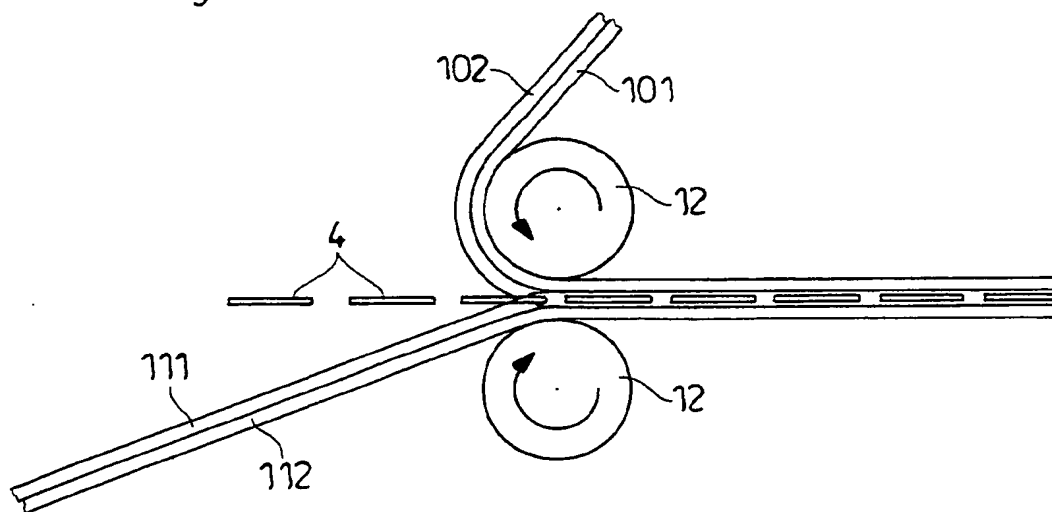
### Fig. 3

Herstellung des Verbundes Platte und Klebefolie



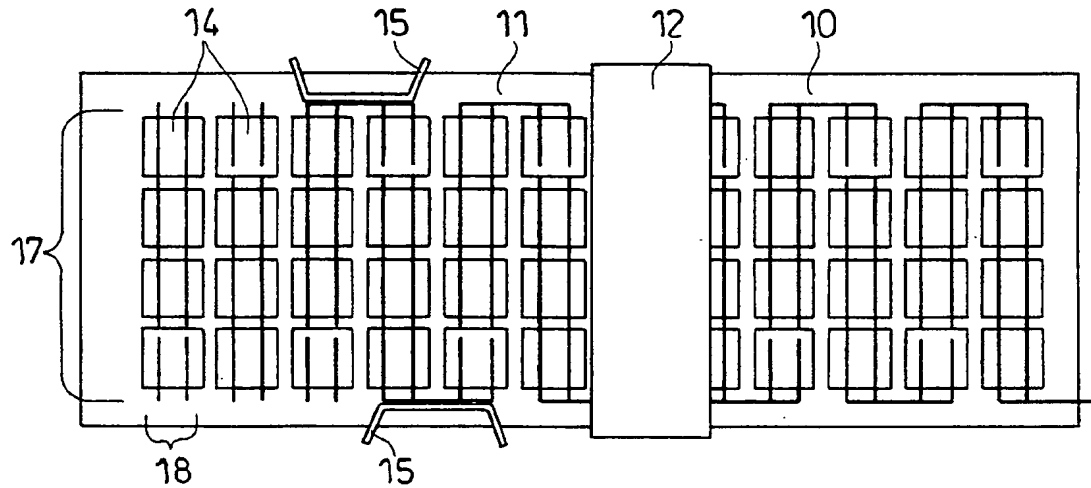
### Fig. 4

Herstellung eines Solarmoduls im Rollenlaminator



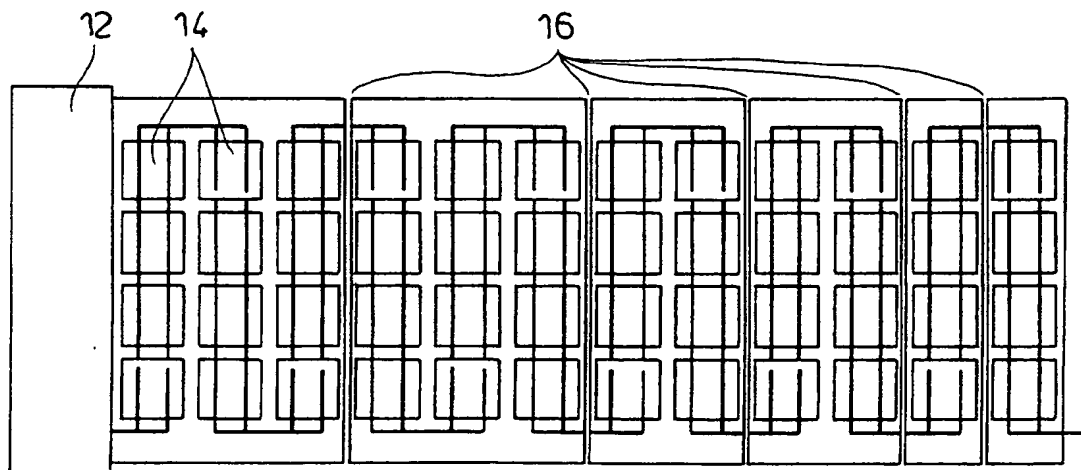
## Fig. 5

Herstellung eines Endlosmoduls im Rollenlaminator



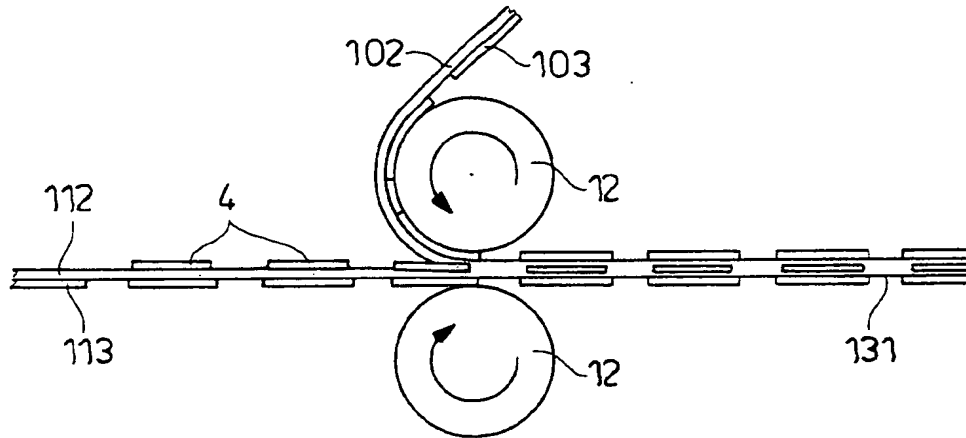
## Fig. 6

Aufteilen eines Endlosmoduls in Standardmodule



# Fig. 7

Faltbares Solarmodul mit Folienscharnier



# Fig. 8

Elektrische Verbindung der Solarzellen mit elektrisch leitfähigen Klebstoffen

